HEMATITE GRAIN POWDER FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING METALLIC MAGNETIC GRAIN POWDER CONSISTING ESSENTIALLY OF IRON, NONMAGNETIC SUBSTRATE OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING THE HEMATITE GRAIN POWDER, MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING THE NONMAGNETIC SUBSTRATE AND PRODUCTION OF THE HEMATITE GRAIN POWDER

Patent number:

JP9170003

Publication date:

1997-06-30

Inventor:

HAYASHI KAZUYUKI; IWASAKI KEISUKE; TANAKA

YASUYUKI; MORII HIROKO

**Applicant:** 

TODA KOGYO CORP

Classification:

- international:

(IPC1-7): B22F1/00; C01G49/06; G11B5/70; G11B5/84;

H01F1/00

- european:

Application number: JP19960297453 19961018

Priority number(s): JP19960297453 19961018; JP19950297852 19951020

Report a data error here

#### Abstract of JP9170003

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonmagnetic grain powder for a nonmagnetic substrate with the deterioration of the magnetic characteristic suppressed by heating an acicular goethite grain coated with an antisintering agent to densify it, wet-crushing and then heat-treating the grain. SOLUTION: An acicular goethite grain with the surface coated with an antisintering agent or an acicular goethite grain is heated and densified to obtain an acicular hematite grain, which is heated to >=550 deg.C to obtain a densified hematite grain. A slurry contg. the densified acicular hematite grain is wet-crushed, and then the slurry is heat-treated at >=pH13 and >=80 deg.C. The obtained grain is filtered off, washed with water and dried. Consequently, a hematite grain powder for the nonmagnetic substrate of a magnetic recording medium having <=0.3&mu m average major axis, <=1.50 major axis distribution as a geometrical standard deviation and >=35m<2> /g BET specific surface and with the soluble sodium salt content controlled to <=150ppm, expressed in terms of SO4, is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (II)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平9-170003

(43)公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	FI				技術表示箇所
B22F 1/00	•		B22F 1/00			X	
						D	
CO1G 49/06			CO1G 49/06			A	
G11B 5/70		•	G11B 5/70				
5/84		7 3 0 3 – 5 D	5/84			Z	
		審査請求	未請求 請求項	の数 6	F D	(全26頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願平8-297	4 5 3	(71)出願人	0 0 0	166	4 4 3	
		•		戸田工	業株式:	会社	
(22)出願日	平成8年(199	6) 10月18日		広島県	広島市	西区横川新町 ′	7番1号
		•	(72)発明者	林 一	之		
(31)優先権主張番号	特願平7-297	8 5 2		広島県	広島市	中区舟入南4	丁目1番2号戸
(32)優先日	平7 (1995)	10月20日		田工業	株式会	生創造センタ-	-内
(33)優先権主張国	日本(JP)		(72)発明者	岩崎	敬介		
				広島県川	広島市	中区舟入南4、	「目1番2号戸
	•			田工業	株式会社	生創造センタ-	一内
			(72)発明者	田中	秦幸		
				広島県原	広島市口	中区舟入南47	「目1番2号戸
				田工業権	株式会社	生創造センタ-	一内
							最終頁に続く

(54) 【発明の名称】鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用へマタイト粒子 粉末、該へマタイト粒子粉末を用いた磁気記録媒体の非磁性下地層、該非磁性下地層を用いた磁気

## (57)【要約】

【課題】 鉄を主成分とする金属磁性粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用に好適なヘマタイト粒子粉末を工業的に得る。

【解決手段】 結合剤樹脂中における分散性が優れており、しかも、可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩が少なく、且つ、pH値が8以上である針状へマタイト粒子粉末は、粒子表面が焼結防止剤で被覆されている針状ゲータイト粒子又は低密度針状へマタイト粒子を、550℃以上の温度で加熱して高密度化された針状へマタイト粒子を得、次いで、湿式粉砕した後、pH値が13以上、温度80℃以上で加熱処理することにより得る。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均長軸径が0.3μm以下、粒子の長軸径の分布が幾何標準偏差値で1.50以下、BET比表面積値が35m / g以上であって、粉体pH値が8以上、且つ、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で300ppm以下、可溶性硫酸塩の含有量がSO.換算で150ppm以下である高密度化された針状へマタイト粒子粉末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用へマタイト粒子粉末。

【請求項2】 粒子表面がアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種で被覆されている請求項1記載の針状へマタイト粒子粉末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用へマタイト粒子粉末。

【請求項3】 非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録媒体の非磁性下地層において、前記非磁性粒子粉末が請求項1又は請求項2記載の針状へマタイト粒子粉末であることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層。

【請求項4】 非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる非磁性下地層と該非磁性下地層の上に形成される鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録層とからなる磁気記録媒体において、前記非磁性粒子粉末が請求項1又は請求項2記載の針状へマタイト粒子粉末であることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体。

【請求項5】 粒子表面が焼結防止剤で被覆されている針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱脱水して得られた針状ヘマタイト粒子を550℃以上の温度で加熱して高密度化された針状ヘマタイト粒子を含むスラリーを取るで変した後、該スラリーをpH値13以上、温度80℃以上で加熱処理し、次いで、適別、水洗、乾燥することにより請求項1記載の針状ヘマタイト粒子を得ることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末の製造法。

【請求項6】 粒子表面が焼結防止剤で被覆されている針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱脱水して得られた針状へマタイト粒子を550℃以上の温度で加熱して高密度化された針状へマタイト粒子を含むスラリーを湿式粉砕した後、該スラリーをpH値13以上、温度80℃以上で加熱処理し、次いで、遮別、水洗して得られる針状へマタイト粒子を水中に再分散させて水懸濁液と

し、該水懸濁液中にアルミニウム化合物、ケイ素化合物 又は当該両化合物を含む水溶液を添加混合することによ り間求項2記載の針状へマタイト粒子を得ることを特徴 とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用してい る磁気記録媒体の非磁性下地層用へマタイト粒子粉末の 製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、鉄を主成分とする金属 10 磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地 層用に好適なヘマタイト粒子粉末、即ち、結合剤樹脂中 における分散性が優れており、しかも、可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩の含有量が少なく、且つ、粉体 p H 値が8以上である針状ヘマタイト粒子粉末を提供するものである。

[0002]

40

【従来の技術】近年、ビデオ用、オーディオ用磁気記録再生用機器の長時間記録化、小型軽量化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化、即ち、高密度記録化、高出力特性、殊に周波数特性の向上、低ノイズ化の要求が益々強まっている。

【0003】磁気記録媒体のこれら諸特性を向上させる ために、磁性粒子粉末の高性能化及び磁性層の薄層化の 両面から、種々の試みがなされている。

【0004】先ず、磁性粒子粉末の高性能化について述べる。

【0005】磁気記録媒体に対する上記のような要求を 満足させる為に適した磁性粒子粉末の特性は、高い保磁 力と大きな飽和磁化とを有することである。

【0006】近年、高出力並びに高密度記録に適する磁性粒子粉末として針状ゲータイト粒子又は針状ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元することにより得られる鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末が広く知られている。

【0007】鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末は、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有するものであるが、磁気記録媒体用に使用される鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末は、 $1\mu$ m以下、殊に、 $0.01\sim0.3\mu$ m程度の非常に微細な粒子である為、腐蝕しやすく、磁気特性が劣化し、殊に、飽和磁化及び保磁力の減少をきたすという欠点がある。

【0008】従って、磁性粒子粉末として鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の特性を長期に亘って維持するためには、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子の腐蝕を極力抑制することが強く要求される。

【0009】次に、磁気記録層の薄層化について述べ \*

50 【0010】近時におけるビデオテープの高画像高画質

化に対する要求は益々強まっており、従来のビデオテープに比べ、記録されるキャリアー信号の周波数が益々高くなっている。即ち、短波長領域に移行しており、その結果、磁気テープの表面からの磁化深度が著しく浅くなっている。

【0011】短波長信号に対して、磁気記録媒体の高出力特性、殊に、S/N比を向上させる為には、磁気記録層の薄層化が強く要求されている。この事実は、例えば、株式会社総合技術センター発行「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」(1982年)第312頁の「・・10・・塗布型テープにおける高密度記録のための条件は、短波長信号に対して、低ノイズで高出力特性を保持できることであるが、その為には保磁力Hcと残留磁化Brが・・・共に大きいことと塗布膜の厚みがより薄いことが必要である。・・・」なる記載の通りである。

【0013】第二に、ベースフィルムもまた磁性層の薄層化と同様に薄層化が進んでおり、その結果、ベースフィルムの強度が問題となってきている。この事実は、例えば、前出「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」第77頁の「・・・高密度記録化が今の磁気テープに課しるであるが、このことは、テープの表であるが、このことは、テープの表であるが、このに対しても重要となってくる。このためにはフィンを短くしても重要となってくる。このためにはフィンを短いたがといる。であるに対しても重要となってとが必要な訳である。・・・このように薄くなるにつれてテープのスティフネスなたのように減少してしまうためレコーダーでのスムーズなは行がむずかしくなる。ビデオテープの薄型化にともない向かでがむずかしくなる。ビデオテープの高記載の通りであたが大いに望まれている。・・・」なる記載の通りである

【0014】第三に、磁性粒子の微粒子化と磁気記録層の薄膜化とによって光透過率が大きくなるという問題である。即ち、磁気テープ、特にビデオテープ等の磁気記録媒体の走行の停止は、磁気記録媒体の光透過率の大きい部分をビデオデッキによって検知することにより行われている。磁気記録媒体の薄層化や磁気記録層中に分散50

されている磁性粒子粉末の超微粒子化に伴って磁気記録 層全体の光透過率が大きくなるとビデオデッキによる検知が困難となる為、磁気記録層にカーボンブラック等を添加して光透過率を小さくすることが行われている。 そのため、現行のビデオテープにおいては磁気記録層へのカーボンブラック等の添加は必須となっている。

【0015】しかし、非磁性のカーボンブラック等の添加は、高密度記録化を阻害するばかりでなく、薄層化をも阻害しており、磁気テープの表面からの磁化深度を浅くして、磁気テープの薄層化をより進めるためには、磁気記録層に磁性粒子粉末以外の非磁性粒子粉末を添加することは望ましくない。

【0016】そこで、非磁性支持体上にヘマタイト粒子等の非磁性粒子粉末を結合剤中に分散させてなる非磁性下地層を少なくとも一層設けることにより、光透過率を改善するとともに表面性の悪化や電磁変換特性を劣化させる等の問題を解決することが提案され、実用化されている。(特公平6-93297号公報、特開昭62-159338号公報、特開昭63-187418号公報、特開平4-167225号公報、特開平4-325915公報、特開平5-73882号公報、特開平5-182177号公報、特開平5-347017号公報、特開平6-60362号公報等)

[0017]

20

30

【発明が解決しようとする課題】非磁性粒子を結合剤樹脂中に分散させて表面平滑性と強度に優れている磁気記録媒体の非磁性下地層を提供することができるとともに、当該非磁性下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、光透過率が小さく、平滑で厚みむらのない薄層の磁気記録層を得ることができ、しかも、磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕を抑制することができる非磁性下地層用非磁性粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、このような非磁性粒子粉末は未だ得られていない。

【0018】即ち、前出特開昭63-187418号公報等に記載されている通り、非磁性下地層用非磁性粒子粉末としてヘマタイト粒子粉末を用いた場合には、非磁性下地層の表面平滑性と強度を向上させることができ、当該非磁性下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、磁気記録層の光透過率を小さく、平滑で厚みむらのない薄層にすることができることが報告されているが、磁気記録媒体の製造後、磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕が生起し、大幅な磁気特性の減少をきたすという問題が指摘されている。

【0019】そこで、本発明は、非磁性下地層の表面平滑性と強度を向上させることができ、当該非磁性下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、磁気記録層の光透過率を小さく、平滑で厚みむらのない薄層にすることができるとともに、磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の劣化

40

を抑制することができる非磁性下地層用非磁性粒子粉末 を得ることを技術的課題とする。

[0020]

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通 りの本発明によって達成できる。 【0021】即ち、本発明は、平均長軸径が0.3 μm

以下、粒子の長軸径の分布が幾何標準偏差値で1.50 以下、BET比表面積値が35m<sup>1</sup>/g以上であって、 粉体pH値が8以上、且つ、可溶性ナトリウム塩の含有 **畳がNa換算で300ppm以下、可溶性硫酸塩の含有 10 径:平均短軸径、以下、単に「軸比」という。)が2:** 畳がSO、換算で150ppm以下である高密度化され た針状へマタイト粒子粉末からなることを特徴とする鉄 を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記 録媒体の非磁性下地層用へマタイト粒子粉末、必要によ り、粒子表面がアルミニウムの水酸化物、アルミニウム の酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少な くとも1種で被覆されている前記針状へマタイト粒子粉 末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性 粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用へマ タイト粒子粉末、非磁性支持体上に形成される非磁性粒 子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記 録媒体の非磁性下地層において、非磁性粒子粉末が前記 いずれかの針状へマタイト粒子粉末からなることを特徴 とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用してい る磁気記録媒体の非磁性下地層用へマタイト粒子粉末、 非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される非磁性粒 子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる非磁性 下地層と該非磁性下地層の上に形成される鉄を主成分と する金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物 からなる磁気記録層とからなる磁気記録媒体において、 前記非磁性粒子粉末が前記いずれかの針状へマタイト粒 子粉末からなることを特徴とする磁気記録媒体である。 【0022】また、本発明は、粒子表面が焼結防止剤で 被覆されている針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイ ト粒子を加熱脱水して得られた針状へマタイト粒子を5 50℃以上の温度で加熱して高密度化された針状へマタ イト粒子を得、該高密度化された針状へマタイト粒子を 含むスラリーを湿式粉砕した後、該スラリーを p H 値 1 3以上、温度80℃以上で加熱処理し、次いで、濾別、 水洗、乾燥するか、または、必要により、濾別、水洗し て得られる針状へマタイト粒子を水中に再分散させて水 懸濁液とし、該水懸濁液中にアルミニウム化合物、ケイ 素化合物又は当該両化合物を含む水溶液を添加混合する ことにより前記いずれかの針状へマタイト粒子を得るこ とを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使

【0023】次に、本発明実施にあたっての諸条件につ いて述べる。

用している磁気記録媒体の非磁性下地層用へマタイト粒

子粉末の製造法である。

【0024】本発明に係るヘマタイト粒子粉末について 50 与える為に好ましくない。塗膜の表面平滑性を考慮すれ

述べる。

【0025】平均長軸径が0.3 μm以下、粒子の長軸 径の分布が幾何標準偏差値で1.50以下、BET比衷 面積値が35m'/g以上であって、粉体pH値が8以 上、且つ、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で3 00ppm以下、可溶性硫酸塩の含有量が50、換算で 150ppm以下である高密度化された針状粒子であ

【0026】ここで、針状粒子とは、軸比(平均長軸 1以上、好ましくは3:1以上の粒子が好ましく、ビヒ クル中での分散性を考慮すれば、その上限値は、20: 1以下、好ましくは10:1以下の粒子が好ましい。粒 子の形状は、針状はもちろん、紡錘状、米粒状等であっ てもよい。

【0027】軸比が2未満の場合には、所望の強膜強度 が得られ難くなる。

【0028】 ヘマタイト粒子の平均長軸径が0.005 μm未満の場合には、ビヒクル中における分散が困難と なる。平均長軸径が0.3μmを越える場合には、粒子 サイズが大きすぎる為、塗膜の表面平滑性を害するので 好ましくない。ビヒクル中における分散性及び塗膜の表 面平滑性を考慮すれば 0.02~0.2μmが好まし

【0029】ヘマタイト粒子の平均短軸径が0.002 5 μ m 未満の場合には、ビヒクル中における分散が困難 となる為に好ましくない。平均短軸径が 0. 15μmを 越える場合には、粒子サイズが大きすぎる為、塗膜の表 面平滑性を害するので好ましくない。ビヒクル中におけ る分散性及び塗膜の表面平滑性を考慮すれば0.01~  $0.10 \mu m が 好ましい。$ 

【0030】本発明におけるヘマタイト粒子の高密度化 の程度は、BET法により測定した比表面積Sign値と 電子顕微鏡写真に示されている粒子から計測された長軸 径及び短軸径から算出した表面積Stex値との比で示し

【0031】 S<sub>11</sub> / S<sub>11</sub> の値が0. 5未満の場合に は、ヘマタイト粒子の高密度化が達成されてはいるが、 粒子及び粒子相互間の焼結により癒着し、粒子径が増大 しており、途膜の表面平滑性が十分ではない。Sェ、ノ Sies の値が2.5を越える場合には、高密度化が十分 ではなく、粒子表面に多数のポアが存在し、ビヒクル中 における分散性が不十分となる。塗膜の表面平滑性及び ピヒクル中における分散性を考慮するとSier /Srev の値は $0.7\sim2.0$ が好ましく、より好ましくは0.8~1.6である。

【0032】ヘマタイト粒子の長軸径の粒度分布は幾何 標準偏差値で1.50以下である。1.5を越える場合 には、存在する粗大粒子が塗膜の表面平滑性に悪影響を ば、好ましくは1.40以下、より好ましくは1.35 以下である。工業的な生産性を考慮すれば得られるヘマ タイト粒子の長軸径の粒度分布の下限値は、幾何標準偏 差値で1.01である。

【0033】ヘマタイト粒子のBET比表面積値は35 m'/g以上である。35 m'/g未満の場合には、ヘマタイト粒子が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、塗膜の表面平滑性に悪影響を与える。好ましくは40 m'/g以上、より好ましくは45 m'/g以上であり、その上限値は150 m 10 '/gである。ビヒクル中における分散性を考慮すると好ましくは100 m'/g以下、より好ましくは80 m '/g以下である。

【0034】ヘマタイト粒子の粉体pH値は8以上である。粉体pH値が8未満の場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層中に含まれる鉄を主体とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すると、粉体pH値は8.5以上が好ましく、より好ましくは粉体pH値が9.0以上である。その上限値は粉体pH値が12以下、好ましくは粉体pH値11以下、より好ましくは粉体pH値11以下、より好ましくは粉体pH値10.5以下である。

【0035】ヘマタイト粒子の可溶性ナトリウム塩の含有量はNa換算で300ppm以下である。300ppmを越える場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層中に含まれる鉄を主体とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。また、ビヒクル中におけるヘマタイト粒子の分散特性が審されやすくなったり、磁気記録媒体の保存状態、特に湿度の高い環境下においては白華現象を生じる場合がある。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すると、好ましくは250ppm以下、より好ましくは200ppm以下、更により好ましくは150ppm以下である。生産性等の工業性を考慮すれば、その下限値は0.01ppm程度である。

【0036】ヘマタイト粒子の可溶性硫酸塩の含有量はSO、換算で150ppm以下である。150ppmを越える場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層中に含まれる鉄を主体とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。また、ビヒクル中におけるヘマタイト粒子の分散特性が害されやすくなったり、磁気記録媒体の保存状態、特に湿度の高い環境下においては白華現象を生じる場合がある。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すると、好ましくは70ppm以下、より好ましくは50ppm以下である。生産性等の工業性を考慮すれば、その下限値は0.01ppm程度である。

【0037】本発明に係るヘマタイト粒子は、必要により、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、

50

ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種で粒子表面が被覆されていてもよい。粒子表面が被覆物で被覆されている針状へマタイト粒子は、ピヒクル中に分散させる場合に、結合剤樹脂とのなじみがよく、容易に所望の分散度が得られ易い。

【0038】上記被覆物の量は、ヘマタイト粒子に対しアルミニウムの水酸化物やアルミニウムの酸化物はAI換算で、ケイ素の水酸化物やケイ素の酸化物はSiO,換算で0.01~50重量%が好ましい。0.01重量%未満である場合には、添加による分散性向上効果が殆どなく、50.00重量%を越える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。ビヒクル中の分散性と生産性を考慮すれば、0.05~20重量%がより好ましい。

【0039】本発明に係る磁気記録媒体の非磁性下地層は、非磁性支持体上に針状へマタイト粒子粉末と結合剤樹脂と溶剤とを含む非磁性塗料を塗布し塗膜を形成した後、乾燥することにより得られる。

【0040】非磁性支持体としては、現在、磁気記録媒 20 体に汎用されているポリエチレンテレフタレート、ポリ エチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエ チレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、 ポリイミド等の合成樹脂フィルム、アルミニウム、ステ ンレス等金属の箔や板および各種の紙を使用することが でき、その厚みは、その材質により種々異なるが、通常 好ましくは1.0~300 $\mu$ m、より好ましくは2.0 ~200µmである。磁気ディスクの場合、非磁性支持 体としてはポリエチレンテレフタレートが通常用いら れ、その厚みは、通常50~300μm、好ましくは6 0~200μmである。磁気テープの場合は、ポリエチ レンテレフタレートの場合、その厚みは、通常3~10  $0 \mu m$ 、好ましくは  $4 \sim 20 \mu m$ 、ポリエチレンナフタ レートの場合、その厚みは、通常3~50μm、好まし くは4~20μm、ポリアミドの場合、その厚みは、通 常2~10μm、好ましくは3~7μmである。

【0041】本発明における非磁性支持体上に塗膜組成物を塗布して乾燥させた後の下地層の塗膜厚さは、 $0.2\sim10.0\mu$ mの範囲である。 $0.2\mu$ m未満の場合には、非磁性支持体の表面粗さを改善することができないばかりか、強度も不十分である。薄層の磁気記録媒体を得るためには上限値は $10.0\mu$ m程度が好ましく、より好ましくは $0.5\sim5.0\mu$ mの範囲である。

【0042】結合剤樹脂としては、現在、磁気記録媒体の製造にあたって汎用されている塩化ビニル酢酸ビニル 共重合体、ウレタン樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルマレイ ン酸ウレタンエラストマー、ブタジエンアクリロニトリ ル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース 等セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリブタジエ ン等の合成ゴム系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹 脂、ポリイソシアネートポリマー、電子線硬化型アクリ

20

10

ルウレタン樹脂等とその混合物を使用することができる。また、各結合剤樹脂には一〇H、一〇〇〇H、一〇〇, M、一〇P〇, M、、一NH、等の極性基(但し、MはH、Na、Kである。)が含まれていてもよい。 【0043】針状ヘマタイト粒子粉末と結合剤樹脂との配合割合は、結合剤樹脂100重量部に対し、針状ヘマタイト粒子が5~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。

【0044】尚、非磁性下地層に、通常の磁気記録媒体の製造に用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を、必要により、添加してもよい。

【0045】本発明に係る針状へマタイト粒子を含有する非磁性下地層は、塗膜の光沢度が190~280%、好ましくは195~280%、より好ましくは200~280%、塗膜表面粗度Raが2.0~10.0nm、好ましくは2.0~9.0nm、より好ましくは2.0~8.0nmである。

【0046】磁気記録媒体は、非磁性支持体上に形成された非磁性下地層の上に、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂と溶剤とを含む塗膜組成物を塗布し塗布膜を形成した後、乾燥して磁気記録層を形成することにより得られる。

【0047】鉄を主成分とする針状金属磁性粒子は、平均長軸径が $0.01\sim0.50\mu$ m、好ましくは $0.03\sim0.30\mu$ mであって、軸比が3:1以上、好ましくは5:1以上の粒子であり、ピヒクル中での分散性を考慮すれば、その上限値は、15:1以下、好ましくは10:1以下の粒子であり、粒子の形状は、針状はもちろん、紡錘状、米粒状等であってもよい。

【0048】その組成は、鉄を $50\sim99$ 重量%、好ましくは $60\sim95$ 重量%含有している粒子であり、必要により、鉄以外のCo、Al、Ni、P、Si、B、Nd、La、Y等を含有していてもよい。

【0049】鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末の磁気特性は、高密度記録化等の特性を考慮すれば、保磁力は $1200\sim3200$ 〇eが好ましく、より好ましくは $1500\sim2500$ 〇eであり、飽和磁化は $100\sim170$ emu/gが好ましく、より好ましくは $130\sim150$ emu/gである。

【0050】磁気記録層における結合剤樹脂には、前記 40 非磁性下地層を形成するのに用いた結合剤樹脂を使用す ることができる。

【0051】非磁性下地層上に塗膜組成物を塗布して乾燥させた後の磁気記録層の塗膜厚さは、 $0.01\sim5.0~\mu$ mの範囲である。 $0.01~\mu$ m未満の場合には、均一な塗布が困難で塗りむら等の現象が出やすくなるため好ましくない。 $5.0~\mu$ mを越える場合には、反磁界の影響のため、所望の電磁変換特性が得られにくくなる。好ましくは $0.05\sim1.0~\mu$ mの範囲である。

【0052】磁気記録層における鉄を主成分とする針状 50 されているNi、2n、P、Si、Al等の異種元素が

金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂との配合割合は、結合剤 樹脂100重畳部に対し、鉄を主成分とする針状金属磁 性粒子粉末が200~2000重畳部、好ましくは30 0~1500重畳部である。

【0053】磁気記録層中には、通常用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

【0054】本発明に係る針状へマタイト粒子を含有する非磁性下地層を有する磁気記録媒体は、保磁力が $900\sim3500$ 〇e、好ましくは $1000\sim3500$ 〇e、より好ましくは $1500\sim3500$ 〇e、角形比(残留磁束密度 Br/飽和磁束密度 Bm)が $0.85\sim0.95$ 、好ましくは $0.86\sim0.95$ 、強膜の光沢度が $200\sim300\%$ 、好ましくは $210\sim300\%$ 、強膜表面粗度 Raが10.0nm以下、好ましくは $2.0\sim9.0nm$ 、より好ましくは $2.0\sim8.0nm$ 、強膜の線吸収係数が $1.10\sim2.00\mu$ m「好ましくは $1.20\sim2.00\mu$ m」、保磁力の変化率(%)で示す腐蝕性が10.0%以下、好ましくは9.5%以下、Bmの変化率(%)で示す腐蝕性が10.0%以下、好ましくは9.5%以下、好ましくは9.5%以下、

【0055】本発明に係る針状へマタイト粒子粉末の製造法について述べる。

【0056】本発明に係る針状へマタイト粒子粉末は、 ◎第一鉄塩水溶液に当量以上の水酸化アルカリ水溶液を 加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液をp H11以上にて80℃以下の温度で酸素含有ガスを通気 して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト粒子を生 成させる方法、②第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液 とを反応させて得られるFeCO、を含む懸濁液を、必 30 要により熟成した後、酸素含有ガスを通気して酸化反応 を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成 させる方法、③第一鉄塩水溶液に当量未満の水酸化アル カリ水溶液又は炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる 水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有 ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイ ト核粒子を生成させ、次いで、該針状ゲータイト核粒子 を含む第一鉄塩水溶液に、該第一鉄塩水溶液中のFe'\* に対し当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加した後、 酸素含有ガスを通気して前記針状ゲータイト核粒子を成 長させる方法及びの第一鉄水溶液と当量未満の水酸化ア ルカリ又は炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸 化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガス を通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核 粒子を生成させ、次いで、酸性乃至中性領域で前記針状 ゲータイト核粒子を成長させる方法等、通常の方法によ り得られた針状ゲータイト粒子を前駆体粒子とし、該針 状ゲータイト粒子を加熱脱水することにより得られる。 【0057】尚、ゲータイト粒子の生成反応中に、粒子 の長軸径、短軸径、軸比等の諸特性向上の為に通常添加

40

12

添加されていても支障はない。得られる針状ゲータイト 粒子粉末は、通常、可溶性ナトリウム塩をNa換算で300~1500ppm、可溶性硫酸塩をSO、換算で100~3000ppm含有しており、BET比表面積値は50~250 $m^1$ /g程度である。

【0058】本発明に係る高密度化された針状へマタイト粒子粉末は、上記針状ゲータイト粒子粉末、または、 該針状ゲータイト粒子粉末を加熱脱水して得られる低密 度針状へマタイト粒子を550℃以上で高温加熱処理す ることにより得られる。針状ゲータイト粒子の粒子形態 を保持継承した高密度化針状へマタイト粒子を得るため には、後者の加熱脱水して得られる針状へマタイト粒子 を用いることが好ましい。

【0059】高密度化のための高温加熱処理に先立って、あらかじめ焼結防止剤で被覆処理しておくことが必要である。粒子表面が焼結防止剤で被覆されている針状ゲータイト粒子粉末は、通常、可溶性ナトリウム塩をNa換算で500~2000ppm、可溶性硫酸塩をSO.換算で300~3000ppm含有しており、BET比表面積値は50~250m²/g程度である。焼結防止剤による被覆処理は、針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱脱水して得られる針状へマタイト粒子を含む水懸濁液中に焼結防止剤を添加し、混合攪拌した後、濾別、水洗、乾燥すればよい。

【0060】焼結防止剤としては、通常使用されるヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリリン酸、オルトリン酸等のリン化合物、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ等のケイ素化合物、ホウ酸等のホウ素化合物、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム塩や、アルミン酸アルミニウム化合物、成酸チタニル等のチタン化合物を使用することができる。

【0061】低密度の針状へマタイト粒子は、粒子表面に焼結防止剤が被覆されている針状ゲータイト粒子を250~400℃の温度範囲で低温加熱すればよい。低密度へマタイト粒子粉末は、通常、可溶性ナトリウム塩をNa換算で500~2000ppm、可溶性硫酸塩をSO、換算で300~4000ppm含有しており、BET比表面積値は70~350m'/g程度である。加熱温度が400℃を越える場合には、脱水反応は、脱水反応は、脱水反応は、脱水反応は、脱水反応が急激に生起し、粒子の形状が崩れやすくなったり、粒子相互間の焼結を引き起こすことになり好ましくなりが急激に生起し、粒子の形状が崩れやすくなったり、粒子相互間の焼結を引き起こすことになり好ましくなりが急激に生起し、粒子の形状が崩れやすくなったり、粒子相互間の焼結を引き起こすことになり好ましくなり、加熱処理して得られる針状へマタイト粒子は、ゲータイト粒子の1.2~2倍程度となる。

【0062】次いで、低密度ヘマタイト粒子粉末は、5

50℃以上で高温加熱して高密度化された針状へマタイト粒子とする。加熱温度の上限値は好ましくは850℃である。高密度へマタイト粒子粉末は、通常、可溶性ナトリウム塩をNa換算で500~4000ppm、有程性である。加熱温度が550℃未満の場合には、高でである。加熱温度が550℃未満の場合には、高でを地へである。加熱温度が550℃未満の場合には、高びである。加熱温度が550℃未満の場合には、高び生とが水子であるためへマタイト粒子の結果、ビヒシル・における分散性が不十分であり、非磁性下地層を形成した時、表面平滑な塗膜が得られにくい。加熱温度化といるが、大変が増大し、同様に表面平滑な塗膜は得られため、粒子径が増大し、同様に表面平滑な塗膜は得られたくい。

【0063】高密度化された針状へマタイト粒子は、乾式で粗粉砕をして粗粒をほぐした後、スラリー化し、次いで、湿式粉砕することにより更に粗粒をほぐす。湿式粉砕は、少なくとも $44\mu$ m以上の粗粒が無くなるようにボールミル、サンドグラインダー、ダイノーミル、コロイドミル等を用いて行えばよい。湿式粉砕の程度は $4\mu$ m以上の粗粒が10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは0%である。 $44\mu$ m以上の粗粒が10%を越えて残存していると、次工程におけるアルカリ水溶液中の処理効果が得られ難い。

【0064】粗粒を除去した針状へマタイト粒子を含むスラリーは、該スラリーに水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を添加してpH値を13以上に調整した後、80℃以上の温度で加熱処理する。

【0065】針状へマタイト粒子粉末を含むpH値が1 3以上ののアルカリ性懸濁液の濃度は、50~250g /1が好ましい。

【0066】針状へマタイト粒子粉末を含むアルカリ性 懸濁液中のpH値が13未満の場合には、ヘマタイト粒子の粒子表面に存在する焼結防止剤に起因する固体架構を効果的に取りはずすことができず、粒子内部及び粒子表面に存在する可溶性ナトリウム塩、可溶性硫酸塩等の洗い出しができない。その上限は、pH値が14程度である。ヘマタイト粒子表面に存在する焼結防止剤に起因する固体架橋の取りはずしや可溶性ナトリウム塩、可溶性硫酸塩等の洗い出しの効果、更には、アルカリ性水溶液処理中にヘマタイト粒子表面に付着したナトリウム等のアルカリを除去するための洗浄効果を考慮すれば、pH値は13.1~13.8の範囲が好ましい。

【0067】針状ヘマタイト粒子粉末を含むpH値が13以上のアルカリ性水溶液の加熱温度は、80℃以上が好ましく、より好ましくは90℃以上ある。80℃未満の場合には、ヘマタイト粒子表面に存在する焼結防止剤に起因する固体架橋を効果的に取りはずすことが困難となる。加熱温度の上限値は103℃が好ましく、より好

30

ある。

ましくは100℃である。103℃を越える場合には、 固体架橋は効果的に取りはずすことはできるが、オート クレープ等が必要となったり、常圧下おいては、被処理 液が沸騰するなど工業的に有利でなくなる。

【0068】アルカリ水溶液中で加熱処理した針状へマ タイト粒子は、常法により、適別、水洗することによ り、粒子内部及び粒子表面から洗い出した可溶性ナトリ ウム塩や可溶性硫酸塩やアルカリ水溶液処理中にヘマタ イト粒子表面に付着したナトリウム等のアルカリを除去 し、次いで、乾燥する。

【0069】水洗法としては、デカンテーションによっ て洗浄する方法、フィルターシックナーを使用して希釈 法で洗浄する方法、フィルタープレスに通水して洗浄す る方法等の工業的に通常使用されている方法を使用すれ ばよい。

【0070】尚、高密度へマタイト粒子の粒子内部に含 有されている可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩を水洗 して洗い出しておけば、それ以降の工程、例えば、後出 する被覆処理工程においてヘマタイト粒子の粒子表面に 可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩が付着しても水洗に より容易に除去することができる。

【0071】本発明に係る針状へマタイト粒子は、必要 により、アルカリ水溶液中で加熱処理した後、常法によ り濾別、水洗し、次いで、アルミニウムの水酸化物、ア ルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸 化物の少なくとも1種により被覆される。

【0072】被覆処理は、針状へマタイト粒子を水溶液 中に分散して得られる水懸濁液に、アルミニウム化合 物、ケイ素化合物又は当該両化合物を添加して混合攪拌 することにより、または、必要により、pH値を調整す ることにより、前記針状へマタイト粒子の粒子表面に、 アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ 素の水酸化物及びケイ素の酸化物を被着すればよく、次 いで、適別、水洗、乾燥、粉砕する。必要により、更 に、脱気・圧密処理等を施してもよい。

【0073】本発明におけるアルミニウム化合物として は、前出焼結防止剤と同じものが使用できる。

【0074】アルミニウム化合物の添加量は、針状ヘマ タイト粒子粉末に対しA1換算で0.01~50.00 重量%である。0.01重量%未満である場合には、ビ 40 ヒクル中における分散が不十分であり、50.00重量 %を越える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以 上に添加する意味がない。

【0074】本発明におけるケイ素化合物としては、前 出焼結防止剤と同じものが使用できる。

【0076】ケイ素化合物の添加量は、針状ヘマタイト 粒子粉末に対しSi〇、換算で0.01~50.00重 **畳%である。0.01重畳%未満である場合には、ビヒ** クル中における分散が不十分であり、50.00重量% を越える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上 50 ヘマタイト粒子相互を架橋しながら粒子内部及び粒子表

に添加する意味がない。

【0077】アルミニウム化合物とケイ索化合物とを併 せて使用する場合には、針状へマタイト粒子粉末に対 し、Al換算畳とSiO,換算畳との総和で0.01~ 50.00重量%が好ましい。

[0078]

【作用】本発明において最も重要な点は、結合剤樹脂中 における分散性が優れており、しかも、可溶性ナトリウ ムの含有量がNa換算で300ppm以下、可溶性硫酸 10 塩の含有量がSO、換算で150ppm以下であって、 且つ、粉体pH値が8以上の髙密度針状へマタイト粒子 を、非磁性下地層用の非磁性粒子粉末として使用した場 合には、該結合剤樹脂中における分散性が優れているこ とに起因して、非磁性下地層の表面平滑性と強度を向上 させることができ、当該非磁性下地層の上に磁気記録層 を設けた場合に、磁気記録層の光透過率を小さくし、平 滑で厚みむらのない薄膜にすることができるとともに、 磁気記録層中に分散させている鉄を主成分とする金属磁 性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の劣化を抑制すること ができるという事実である。

【0079】非磁性下地層の表面平滑性と非磁性支持体 の強度をより向上させることができた理由について、本 発明者は、高密度針状へマタイト粒子相互を強固に架橋 して凝集させる原因となっている可溶性ナトリウム塩や 可溶性硫酸塩を十分水洗除去することができたことに起 因して、凝集物が解きほぐされて、実質的に独立してい る粒子とすることができ、その結果、ビヒクル中におけ る分散性が優れた針状へマタイト粒子粉末が得られるこ とによるものと考えている。

【0080】この事実について、以下に説明する。

【0081】前駆体として使用する針状ゲータイト粒子 粉末は、前述した通り、各種製造法により製造される。 【0082】いずれの方法においても針状ゲータイト粒 子を製造する主な原料が硫酸第一鉄である場合には当然 反応母液中に硫酸塩 [SO, ] が多量に存在するので

【0083】特に、酸性溶液中からゲータイト粒子を生 成する場合には、同時に、Na.SO.等水可溶性硫酸 塩を生じるとともに、反応母液にはK'、NH。'、N a<sup>†</sup>等アルカリ金属を含んでいるので、アルカリ金属や 硫酸塩を含む沈澱を生じ易く、この沈澱はRFe、(S O, ) (OH), (R=K'、NH, '、Na')で示 される。これら沈澱物は難溶性の含硫酸塩で常法による 水洗によっては除去することができない。この難溶性塩 はその後の加熱処理工程において可溶性ナトリウム塩や 可溶性硫酸塩になるが、この可溶性ナトリウム塩や可溶 性硫酸塩は、高密度化のための高温加熱処理工程におい て針状へマタイト粒子の形状の変形、粒子相互間の焼結 を防止するために必須である焼結防止剤によって、針状

面に強固に結合されることにより、針状へマタイト粒子相互間の凝集が一層強まる。その結果、殊に、粒子内部や凝集物内部に閉じ込められた可溶性硫酸塩や可溶性ナトリウム塩は、常法による水洗によって除去することが極めて困難となる。

【0084】硫酸第一鉄と水酸化ナトリウムとを用いて アルカリ性水溶液中で針状ゲータイト粒子を生成する場 合には、同時に生成される硫酸塩はNa、SO、であ り、また、母液中にNaOHが存在し、これらは共に可 溶性であるため針状ゲータイト粒子を十分水洗すれば本 質的にはNa、SO、およびNaOHを除去できるはず である。しかし、一般には針状ゲータイト粒子の結晶性 が小さい為、水洗効率が悪く、常法により水洗した場 合、なお、粒子中に可溶性硫酸塩〔S〇。〕、可溶性 ナトリウム塩 [Na'] 等水可溶性分を含んでいる。そ して、この水可溶性分は、前述した通り、焼結防止剤に よって針状へマタイト粒子相互を架橋しながら粒子内部 及び粒子表面に強固に結合されることにより、針状ヘマ タイト粒子相互間の凝集が一層強まる。その結果、殊 に、粒子内部や凝集物内部に閉じ込められた可溶性硫酸 20 塩や可溶性ナトリウム塩は、常法による水洗によって除 去することが極めて困難となる。

【0085】上述した通り、可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩が焼結防止剤を介在して粒子内部や粒子表面及び凝集物内部に強く結合されている高密度へマタイト粒子は、湿式粉砕して粗粒をほぐした後、スラリーのpH値を13以上に調整し、80℃以上の温度で加熱処理すると、アルカリ性水溶液が高密度へマタイト粒子の粒子内部まで十分浸透し、その結果、粒子内部や粒子表面及び凝集物内部に強く結合している焼結防止剤の結合力が30徐々に弱まり、粒子内部や粒子表面及び凝集物内部から解離され、同時に水可溶性ナトリウム塩や水可溶性硫酸塩も水洗除去しやすくなるものと考えられる。

【0086】磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の劣化が抑制される理由について、本発明者は、金属の腐蝕を促進する可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩等の可溶性分が高密度針状へマタイト粒子中に少ないこと及びヘマタイト粒子自体の粉体pH値が8以上と高いことに起因して鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕の進行が抑 40制できたものと考えている。

【0087】事実、本発明者は、後出の実施例及び比較例に示す通り、湿式粉砕後の高密度化されたヘマタイト粒子を80℃以上の温度、pH値が13未満のアルカリ水溶液で加熱処理した場合、湿式粉砕後の高密度化されたヘマタイト粒子を80℃未満の温度、pH値が13以上のアルカリ水溶液で加熱処理した場合、高密度化されたヘマタイト粒子を湿式粉砕をすることなく粗粒を含んだままで80℃以上の温度下、pH値13以上のアルカリ性水溶液中で加熱処理した場合のいずれの場合にも、

本発明の効果が得られないことから、可溶性分が少ないことと、粉体pH値が8以上であることの相乗効果により鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕の進行が抑制できるという現象を確認している。

[0088]

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は、 次の通りである。

【0089】尚、フルイ残量は、湿式粉砕後のスラリー 濃度を別途に求めておき、固形分100gに相当する量のスラリーを325メッシュ(目開き44μm)のフルイに通し、フルイに残った固形分の量を定量することによって求めた。

【0090】粒子の平均長軸径、平均短軸径は、電子顕微鏡写真(×30000)を縦方向及び横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真(×120000)に示される粒子約350個について長軸径、短軸径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。軸比は、平均長軸径と平均短軸径との比である。

【0091】粒子の長軸径の幾何標準偏差値(σg)は、下記の方法により求めた値で示した。即ち、上記拡大写真に示される粒子の長軸径を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の長軸径と個数から統計学的手法に従って対数正規確率紙上に横軸に粒子の長軸径を、縦軸に所定の長軸径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数(積算フルイ下)を百分率でプロットする。そして、このグラフから粒子の個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する長軸径の値を読みとり、幾何標準偏差値(σg)=積算フルイ下84.13%における長軸径/積算フルイ下50%における長軸径(幾何平均径)に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が小さい程、粒子の長軸径の粒度分布が優れていることを意味する。

【0092】比表面積はBET法により測定した値で示した。

【0093】ヘマタイト粒子の高密度化の程度は、前述した通り、SIET /SIEN で示した。ここで、SIET は、上記BET法により測定した比表面積の値である。SIENは、前記電子顕微鏡写真から測定した粒子の平均長軸径1cm、平均短軸径wcmを用いて粒子を直方体と仮定して下記式に従って算出した値である。

 $S_{1tt}$  (m'/g) = ((4 l w + 2 w')/(l w'  $\cdot \rho_{p}$ ) > × 10 '

(但し、 $\rho$ , はヘマタイトの真比重であり、5.2g/cm を用いた。)

S. I. は、粒子内部及び粒子表面に脱水孔が全くなく表面が平滑な粒子の比表面積であるから、 S. I. / S. I. / S. I. の値が1に近いと、ヘマタイト粒子の内部及び表面に脱水孔が少なく表面が平滑な粒子、換言すれば、高密度な粒子であることを意味する。

【0094】針状ヘマタイト粒子表面に存在するA1鼠

50

及びSiO、量は蛍光X線分析により測定した。

【0095】粉体pH値は、試料5gを300mlの三角フラスコに秤り取り、煮沸した純水100mlを加え、加熱して煮沸状態を約5分間保持した後、栓をして常温まで放冷し、減量に相当する水を加えて再び栓をして1分間振り混ぜ、5分間静囮した後、得られた上澄み液のpHをJIS Z 8802-7に従って測定し、得られた値を粉体pH値とした。

【0096】可溶性ナトリウム塩の含有量及び可溶性硫酸塩の含有量は、上記粉体pH値の測定用に作製した上 10 置み液をNo.5Cの遮紙を用いて濾過し、遮液中のNa'及びSO.' を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(セイコー電子工業株式会社製)を用いて測定した。

【0097】 塗料粘度は、得られた塗料の25 ℃ における 塗料粘度を、 E型粘度計 EMD-R (株式会社東京計器製)を用いて測定し、ずり速度D=1. 921/se c における値を示した。

【0098】非磁性下地層及び磁気記録層の塗膜表面の 光沢度は、「グロスメーターUGV-5D」(スガ試験 機株式会社製)を用いて塗膜の45°光沢度を測定して 20 求めた。

【0099】表面粗度Raは、「Surfcom-575A」(東京精密株式会社製)を用いて塗布膜の中心線平均粗さを測定した。

【0100】塗膜強度は、「オートグラフ」(株式会社 島津製作所製)を用いて塗膜のヤング率を測定して求め た。ヤング率は市販ビデオテープ「AVT-120(日本ピクター株式会社製)」との相対値で表した。相 対値が高いほど良好であることを示す。

【0101】磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業株式会社製)を使用し、外部磁場10KOeまでかけて測定した。

【0102】磁気記録層中の鉄を主成分とする金属磁性 粒子粉末の腐蝕に伴う磁気記録媒体の磁気特性の経時変 化は、磁気記録媒体を温度60℃、関係湿度90%の環 境下に14日間放置し、放置前後の保磁力値及び飽和磁 束密度値を測定し、その変化量を放置前の値で除した値 を変化率として百分率で示した。

【0103】磁気シートの光透過率は、「光電分光光度 計UV-2100」(株式会社島津製作所製)を用いて 測定した線吸収係数で示した。線吸収係数は次式で定義 され、値が大きい程、光を透しにくいことを示す。

線吸収係数  $(\mu m^{-1}) = l n (1/t) / FT$ 

 $t: \lambda = 900$  n m における光透過率 (-)

FT: 測定に用いたフィルムの塗膜組成物層の厚み ( $\mu$ m)

【0104】磁気記録媒体を構成する非磁性支持体、非 (Siii )が53.1m<sup>1</sup> /g、高密度化の程度 Siii 磁性下地層及び磁気記録層の各層の厚みは、下記のよう /Siii が1.40、可溶性ナトリウム塩の含有量がN にして測定した。デジタル電子マイクロメーターK35 a換算で1386 ppm、可溶性硫酸塩の含有量がSO 1C (安立電気株式会社製)を用いて、先ず、非磁性支 50 ,換算で2739 ppm、粉体pH値が5.6及び幾何

持体の膜厚(A)を測定する。次に、非磁性支持体と該 非磁性支持体上に形成された非磁性下地層との厚み

(B) (非磁性支持体の厚みと非磁性下地層の厚みとの総和)を同様にして測定する。更に、非磁性下地層上に磁気記録層を形成することにより得られた磁気記録媒体の厚み(C) (非磁性支持体の厚みと非磁性下地層の厚みと磁気記録層の厚みとの総和)を同様にして測定する。そして、非磁性下地層の厚みはB-Aで示し、磁気記録層の厚みはC-Bで示した。

【0105】〈針状ヘマタイト粒子の製造〉前記ゲータイト粒子の製造法②で得られた針状ゲータイト粒子粉末(平均長軸径0.220μm、平均短軸径0.0275μm、軸比8.00:1、BET比表面積値125m²/g、可溶性ナトリウム塩の含有風がNa換算で452ppm、可溶性硫酸塩の含有風がSO、換算で283ppm、pH値7.1及び幾何標準偏差値1.27)750gを水中に懸濁させてスラリーとし、固形分濃度を5g/1に調整した。このスラリー1501を加熱し、温度を60℃とし、0.1NのNaOH水溶液を加えてスラリーのpH値を9.0に調整した。

【0106】次に、上記アルカリ性スラリー中に、焼結防止剤として3号水ガラス22、5gを徐々に加え、添加が終わった後、60分間熟成を行った。次に、このスラリーに0.1Nの酢酸溶液を加え、スラリーのpH値を6.0に調整した。その後、常法により、濾別、水洗、乾燥、粉砕を行い、ケイ素の酸化物が粒子表面に被覆されている針状ゲータイト粒子粉末を得た。針状ゲータイト粒子粉末に含まれるSiO、風は0.86wt%であった。

30 【0107】得られた針状ゲータイト粒子粉末700gを、ステンレス製回転炉に投入し、回転駆動させながら空気中で300℃で60分間熱処理を行って脱水し、低密度針状へマタイト粒子を得た。得られた低密度針状へマタイト粒子は、平均長軸径0.150μm、平均短軸径0.0216μm、軸比6.94:1、BET比表面積値(Siii)157.6m²/g、密度の程度Siii/Siiiは4.13、可溶性ナトリウム塩の含有量はNa換算で1183ppm、可溶性硫酸塩の含有量はSO,換算で1735ppm、粉体pH値6.3及び幾何標40 準偏差値1.32であった。

【0108】次に、低密度針状へマタイト粒子粉末650gをセラミック製の回転炉に投入し、回転駆動させながら空気中650℃で10分間熱処理を行い、脱水孔の封孔処理を行った。高密度化された針状へマタイト粒子は、平均長軸径が0.148μm、平均短軸径が0.0217μm、軸比が6.82:1、BET比表面積値(Siii、)が53.1m²/g、高密度化の程度Siii、/Siii、が1.40、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で1386ppm、可溶性硫酸塩の含有量がSO

標準偏差値が1.34であった。また、ヘマタイト粒子中に含まれる $SiO_1$  型が0.95wt%であった。

【0109】得られた高密度化針状へマタイト粒子粉末600gをあらかじめ奈良式粉砕機で粗粉砕した後、純水3.51に投入し、ホモミキサー(特殊機化工業株式会社製)を用いて60分間解膠した。

【0110】次に、得られた高密度化針状へマタイト粒子のスラリーを横型SGM(ディスパマットSL:エスシー・アディケム株式会社製)で循環しながら、軸回転数2000rpmのもとで3時間混合・分散した。得ら 10れたスラリー中の針状へマタイト粒子の325mesh(目開き44 $\mu$ m)における篩残分は0%であった。

【0111】得られた高密度化針状へマタイト粒子のスラリーの濃度を100g/1とし、スラリーを51とした。このスラリーを攪拌しながら、6NのNaOH水溶液を加えてスラリーのpH値を13.5に調整した。次に、このスラリーを攪拌しながら加熱して95℃まで昇温し、その温度で3時間保持した。

【0112】次に、このスラリーをデカンテーション法により水洗し、pH値が10.5のスラリーとした。正 20 確を期すため、この時点でのスラリー濃度を確認したところ 96g/1であった。

【0113】次に、プフナーロートを用いて適別し、純水を通水して適液の電導度が30μs以下になるまで水洗し、その後、常法によって乾燥させた後、粉砕して、

針状へマタイト粒子粉末 スルホン酸ナトリウム基を有する

塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂

スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂

シクロヘキサノン

メチルエチルケトン

トルエン

【0116】得られたヘマタイト粒子を含む塗料を厚さ  $14\mu$  mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーターを用いて  $55\mu$  mの厚さに塗布し、次いで、乾燥させることにより非磁性下地層を形成した。非磁性下地層の厚みは  $3.5\mu$  mであった。

【0117】得られた非磁性下地層の光沢は197%、表面粗度Raは6.8nm、ヤング率(相対値)は120であった。

【0118】 <磁気記録層の製造>鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末(平均長軸径0.15μm、平均短軸径0.022μm、軸比6.8:1、保磁力1690 〇e、飽和磁化値131emu/g)12g、研磨剤 (商品名:AKP-30、住友化学(株)製)1.2 g、カーボンブラック(商品名:#3250B、三菱化成(株)製)0.36g、結合剤樹脂溶液(スルホン酸 目的の針状へマタイト粒子粉末を得た。得られた針状へマタイト粒子粉末は、長軸径が0.148μm、短軸径が0.0220μm、軸比が6.73:1、粒子サイズ(長軸径)の幾何標準偏差値σgが1.33、BET比表面積値(S<sub>1ξ1</sub>)が52.5m<sup>1</sup>/g、高密度化の程度(S<sub>1ξ1</sub>/S<sub>1ξ1</sub>)が1.40、粉体pH値が9.2、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で144ppm、可溶性硫酸塩の含有量がSO、換算で20ppmであった。

【0114】〈非磁性下地層の製造〉上記で得られた針状へマタイト粒子粉末12gと結合剤樹脂溶液(スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂30重量%とシクロヘキサノン70重量%)及びシクロヘキサノンとを混合して混合物(固形分率72%)を得、この混合物を更にプラストミルで30分間混練した。この混練物を取り出し、140mlガラス間に1.5mmφガラスビーズ95g、結合剤樹脂溶液(スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂30重量%、溶剤(メチルエチルケトン:トルエン=1:1)70重量%)、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン及びトルエンとともに添加し、ペイントシェーカーで6時間混合・分散を行って塗料組成物を得た。

【0115】得られたヘマタイト粒子を含む塗料の組成 は、下記の通りであった。

100重量部

10重量部

10重量部

44.6重量部

111. 4重量部

66.9重量部

ナトリウム基を有する塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂30重量%とシクロヘキサノン70重量%)及びシクロヘキサノン70重量%)及びシクロヘキサノンとを混合して混合物(固形分率78%)を得、この混練物を取り出し、140mlガラス瓶に1.5mmのガラスビーズ95g、結合剤樹脂溶液(スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂30重量40%、溶剤(メチルエチルケトン:トルエン=1:1)70重量%)、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン及びトルエンとともに添加し、ペイントシェーカーで6時間混合・分散を行って磁性塗料を得た。その後、潤滑及び硬化剤を加え、さらに、ペイントシェーカーで15

【0119】得られた磁性塗料の組成は下記の通りであ

分間混合・分散した。

鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末 スルホン酸ナトリウム基を有する 100重盘部

塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂

10重量部

スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂

研磨剤 (AKP-30)

22 10重風部

10重盈部

カーポンプラック (#3250B)

3. 0 重量部

潤滑剤(ミリスチン酸:ステアリン酸プチル=1:2)

3. 0 重量部

硬化剤(ポリイソシアネート)

5. 0 重量部

シクロヘキサノン

65.8重量部

メチルエチルケトン

164.5重量部

トルエン

98.7重量部

【0123】 <針状ゲータイト粒子粉末の種類>針状へ

【0120】磁性塗料を前記非磁性下地層の上にアプリ ケーターを用いて15μmの厚さに塗布した後、磁場中 10 ては5.8%であった。 において配向・乾燥し、次いで、カレンダー処理を行っ た後、60℃で24時間硬化反応を行い0.5インチ幅 にスリットして磁気テープを得た。磁気記録層の厚みは 1.  $2 \mu m r$  o o c.

化は、保磁力については6.8%、飽和磁束密度につい

[0122]

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

マタイト粒子を製造するための前駆体として下記の前駆 体1乃至7を準備した。 [0124]

【表1】

【0121】得られた磁気テープのHcは18620 e、角型比は0.86、光沢は235%、表面粗度Ra は5.8 nm、ヤング率 (相対値) は133、線吸収係 数は1.23であった。磁気テープの磁気特性の経時変

前駆付 粗	め			針:	<b>ドゲー</b>	7 1 1	<b>社 子</b>		-
		製法	平均長軸径	軸比	BET 比表面積值	可溶性Na塩	可溶性	粉体pH值	幾何 標準備差量
			(µm)	(-)	(m'/g)	(pps)	(ppm)	()	σg (-)
前駆体	1	<b>Ø</b>	0. 241	8, 31	112	440	295	7. 3	1. 25
"	2	Ø	0. 182	7. 80	153	<b>3</b> 60	683	7. 1	1. 27
"	3	· <b>④</b>	0, 293	9, 03	79	981	2703	5. 6	1. 30
"	4	Ф	0, 250	9, 82	96	565	1201	7. 5	1, 30
"	5	<b>Ø</b>	0, 161	7. 51	180	381	268	7. 0	1. 25
n .	6	Ø	0. 241	8, 51	107	401	269	. 7.5	1. 23
"	7	0	0. 290	9, 12	88	1385	165	8. 4	1. 36

【0125】 <低密度針状へマタイト粒子粉末の製造> 実施例1~15及び比較例1~14

前駆体である針状ゲータイト粒子粉末の種類、焼結防止 剤の種類及び量、加熱脱水温度及び時間を種々変化させ た以外は、前記本発明の実施の形態と同様にして低密度

針状ヘマタイト粒子を得た。

【0126】この時の主要製造条件及び諸特性を表2及 び表3に示す。

[0127]

【表2】

		23												24			
	粉体可管	(-)	6.7	6.3	6.2	6,0	£.0	3.9	3.9	7.0	5.8	6.7	6.6	5.9	7.2	8.8	9.3
	可容性。	(udd)	1832	1765	1683	1421	<b>\$</b>	5266	2123	1016	1268	2153	2216	1416	1382	396	328
₩	可称性 表植	(mgq)	1046	1121	1321	288	206	\$101	385	766	1011	1256	1321	<b>228</b>	926	1585	1896
· 2년	SBET STEN		4.06	5.14	4.67	5.37	5.07	91 7	4.23	3,80	38 E	<b>5</b> .21	<b>4</b> 64	8ī j	90 '9	3.67	3.33
7 6 2	Stew	(m/g)	36.9	32.7	33.1	43.6	43.9	28.2	28.6	34.4	34.7	<b>S</b> 3. 6	52.5	9.82	27.4	30.0	29.5
<b>∀</b>	S	(147/8)	150.0	168,0	154.6	1387	222.3	117.2	120.9	130.6	115.2	279.6	243.8	176.5	166.2	110.0	88.3
脱水	<b>基</b>	Î	7.13	7.06	7.07	7.04	6.46	8, 37	7.83	7.90	7.26	7. 52	7.63	6.78	7. 10	8.82	8. 66
村	平均短極器	(m m)	0,0223	0.0252	0.0249	0.0189	0.0189	0.0289	0.0286	0.0238	0.0237	0.0153	0.0156	0.0289	0, 0300	0.0271	0.0276
	幾何憑準偏差值	w []	1.33	1.26	1.27	1.35	1.40	1.37	1.37	1. 28	130	1.45	1.40	T 25	1.26	7 1	1.39
	平均長軸径	(m m)	0.159	0.178	0.176	0. 133	0.122	0.242	0.224	0. 188	0, 172	0, 115	0, 119	0.196	0, 213	0. 239	0. 239
<b>25</b> 2 未	至	· <del>(8</del> )	09	. 09	30	8	89	45	33	15	99	99	69	30	30	30	30
百	祖	(2)	350	300	310	330	340	300	300	300	340	300	340	320	340	320	340
독	務加曆	(wt%)	0 %	5.0.	11. 07.9	3.0	2.0	1.5	5.0	1.0	6.0	10, 0	3.0	3,5	£8	3.0	3.0
日本 日	極		二、数	3号水ガラス	3号水ガラス リン酸	リン数	<b>本ウ酸</b>	オリカツ 酸ソーダ	76公数升994	3号水ガラス	硫数チタニル	76:2世ナリウム	3号水ガラス 9ン酸	3号水ガラス	3号水ガラス 元の酸汁例	3号水ガラス	りン酸
針状ゲータイト 帖子の締組			実施の形態の項 に記載の粒子	前躯体!	1 4	2 <i>a</i>	2 "	65	. 3	ħ "	<b>b</b> "	° 5	. 5.	9	, 6	L "	۳ ۲
米路別			夹猪倒1	2	8	¥ "	. 5	9 ,,	L "	8 *	6 "	10	, 11	11 ".	" 13	" 14	zi "

25 26 的体吲管 6.6 6.5  $\mathbb{T}$ £ 6 7.0 7.2 6.8 6.8 5.9 6.3 6.9 i (E.G.) 一群 8 1783 999 565 3 [] 윥 88 <u>88</u> 88 88 묤 83 1 폏 (BE) 出來行 85 785 1123 쬻 125 88 88 133 £83 82 23 22 4 垣 Saer /Stem **§.** 15 3.52 I 82 5.83 笠 53 33 3,91 1 \_ کی сđ ٣ (3/,111) 36.9 36.9 20.2 28.8 38.0 \* 37.4 83 ₹. ह्य 83 筑 ₩, ₩. ۲ ( (M/g) 148.3 Sarr 1 88 29 83 148 路 \$ 131 53 55 23 路 83 19 ᅘ × 뀾 7.25 7.13 2 8 6.89 ≋  $\widehat{\mathbb{L}}$ Ö 罴 盘 穏 短键器 (m m) 0.0223 0.0223 0282 0.0282 0236 0.0221 0.023 0222 0.0287 長 0217 023 1 戏 野戸歌 何芝西 1 L 33 .. 88 ... 83 1.32 133 133 1.32 1.33 ا. د 1.34 1.34 떮 1 平均長種級 155 0.158 0,288 8 (m m) **2** ₹ 159 153 盈 幫 52 器 1 . ö ö Ö 趇 路 ಜ S 8  $\widehat{\mathfrak{Z}}$ 8 8 8 R 99 8 æ 8 ¥ 9 盐 式 ₩. 赵 315 340 33 윩 ន្ត 3 3 뚫 30 30 330 ន្ណ 器 吕 咡 烧结防止剤 (\*t%) 2.0 1.5 2.0 3.0 2 2.0 3.0 灰 핔. 臣 3号木がラス 3号水ガラス 7JLY使+199 规 25 3号水が **三** 一人職 マン製 ß 燈 実施の形徳の項に記載の粒子 針状ゲータイト ယ 8 9 9 位子の種類 \$ 2

【0129】 <高密度針状へマタイト粒子粉末の製造> 実施例16~30及び比較例15~27 被処理粒子粉末の種類、高密度化加熱処理の温度及び時間を種々変化させた以外は、前記本発明の実施の形態と同様にして高密度針状へマタイト粒子を得た。

比较到1

0

【0130】この時の主要製造条件及び諸特性を表4及び表5に示す。

=

21

=

₹

10

[0131]

œ

【表4】

		•											
光器図	低密度針状ヘマクインサイン	楓	波加熱処理		,		高密度	华朱	+ 4 +	1. 数子			
		副	金	平均長軸径	幾何 標準偏差值	平均短帕径	<b>在</b>	Sart	Nat N	Sser /Steu	可熔低贴值	可容性 硫酸塩	数体の日佐
		(£)	(8)	(m#)	° (-)	(mm)	I	(8/µ)	(8/ <sub>m</sub> )	(-)	(pdd)	(ppn)	Œ
実施例16	実施例1	720	15	0.141	1, 35	0, 0221	6.38	49.8	37, 5	EE T	1446	3321	5.7
LI "	2 "	089	15	0, 162	1.27	0.0252	6.43	47.2	32.9	1, 43	1588	3192	5.2
. 18	6 "	059	01	09 10	1.29	0.021	\$,96	46.2	35.8	1. 29	1251	3365	5.5
61 "	ħ "	089	10	0, 121	1.35	0, 0200	6.05	57.5	41.6	1.38	926.	2168	5.1
02 "	, 5	730	15	0. 109	1.34	0, 0192	5.68	6 99	43.6	· 63 T	685	1890	5.0
» 21	9 "	009	æ	0.220	1.35	0.0273	8.06	44.1	29.9	L\$ T	1325	4562	3.2
22 "	L "	ŝ	<b>02</b>	0, 201	1.37	0.0268	1.50	42.9	30.6	1.40	1216	3383	3.7
. 23	8 "	250	15	0.173	1.28	0.0229	7.55	52.1	35.8	1.45	1126	1865	6.6
¥2 "	6 "	610	15	0.152	1, 32	0, 0213	7.14	51.0	38.6	1.32	1583	3562	4.8
25	01 "	770	30	0.092	1.32	0.0172	5.35	57. 4	48.9	1.17	8972	2983	5.7
" 26	11 "	260	15	0.113	1.32	0310.0	7.53	48.2	54.7	0.88	1662	3165	5.5
" 27	21 "	620	20	0, 183	1.27	0.0283	6.47	45.8	29.3	1.56	1085	3568	4.8
* 88	* 13	260	15	0.194	1.30	0.0281	6.90	46.6	29.4	1.59	1260	1852	6.0
67 ~	" 14	580	15	0.236	1.37	0.0270	8.74	£:3}	30, 1	1.53	3580	229	8.3
30	91 "	029	20	0.230	1.35	0.0270	8,52	45, 4	30.2	1.50	3412	496	8.7
		į											

n	Λ
7.	ч

比較例	低密度針状ヘマタイトはエの通知の		高密度加熱処理				超路	4、 茶	7 4 7	1 数 子			
	は針状ゲータイト 位子	温度	日報	平均長輔陸	幾何 標準偏差值	平均短軸径	報	Sarr	STEH	Seer /Srew	可容性Na塩	可熔性硫酸塩	粉体pH值
<u>.                                      </u>		(£)	(€)	(m#)	26 (-)	.(m#)	· (1)	(m/g)	(g/,m)	<del>-</del>	(wdd)	(edd)	<u>-</u>
比較別15	実施の形態の項に 記載のゲータイト 粒子	069	01	0.082	2.26	0.0300	2, 73 57, 73	9.7	30.3	0.32	986	3202	5.6
91 // .	比較例2	019	10	0.112	1.87	0.0271	4.13	21.5	31.8	0.68	1868	3321	5.5
ll "	P "	059	<b>SI</b>	0,146	1.60	0.0228	6.40	46.8	35, 4	1. 29	1888	1365	5.7
% I8	, 5	630	20	5)1 0	1.36	0.0222	6. 53	51.5	37.3	1.38	6661	21 <b>9£</b>	5.1
61 <i>"</i>	9 "	. 260	15	0, 146	1.33	0.0218	6.70	55.1	37.9	1. 45	1838	79E£	5, 4
200	٠ ٦	019	10	0, 143	1,34	0, 0223	5.41	30.6	37.2	1. 36	1783	3465	5.6
, 21	8 "	089	<b>S</b> I	0, 141	1.35	0.0221	6.38	48.2	37.5	1.28	1690	3503	5.8
, 22	6 "	830	81	0.148	1.33	0.0226	6.55	9.09	36.6	1, 65	1660	3282	5.2
, 23	" iĝ	650	. 15	0.186	1, 33	0.0281	g. 62	43.8	. 29. ₫	1. 49	9261	.5922	5.1
¥2 ″	" 11	630	01	0.188	1.35	0.0280	6.71	44.6	29, 5	1.51	1886	2957.	5.3
, 25	" 12	919	15	0, 190	1.36	0.0280	6.79	48.1	29.5	<b>£9.1</b>	. 1965	1321	5.6
" 26	" 13	730	Ŕ	0,178	1.33	0, 0288	6. 18	38.2	28.9	1.32	1812	5365	5.4
27	" 14	430	83	0, 199	1.33	0.0279	7.13	68.6	29.5	2, 33	1883	2280	5.2
							İ						

【0133】 <針状ヘマタイト粒子のアルカリ水溶液中における処理>

実施例31~45及び比較例28~35

針状へマタイト粒子粉末の種類、湿式粉砕の有無、アルカリ水溶液中における加熱処理の有無、スラリーの p H 値、加熱温度及び加熱時間を種々変化させた以外は、前

記本発明の実施の形態と同様にして針状へマタイト粒子 を得た。

【0134】この時の主要製造条件及び諸特性を表6及び表7に示す。

[0135]

【表 6 】

英語風	南密度針状ヘマタ	-447 1998	卷章	アルカリ	アルカリ水溶液中加熱処理	以熱処理			7.14	アルカリ水溶液処理数、水洗した針状へマタイト粒子	理数、水砂	もした針状~	マタイト	17			
	数章の十七十十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二	か	節疫量	pH極	函数	開始	中心取職際	幾何標節 個差值	平均均值	岩	Seer	Stek	Sur	可答性 Ra值	可容性。 硫酸塩	砂体叫鱼	3 1
			(wt%)	Î	9	\$	(m m)	æ ()	(m m)	<del>(</del> -)	(m <sup>1</sup> /g)	(m//g)	(-)	(mdd)	(bba)	<del>(</del> -)	l 
実施例31	実施例16	₩	0	13.7	98	180	0.143	1.35	0.0220	6.50	2.03	. 31.7	1.33	149	22	9.1	<u>.</u>
33	" 17	妆	0	13.1	88	180	0, 163	1.38	0, 0250	6.52	2.TJ	33.1	1.43	971	20	9.0	
£ "	% 18	神	0	13.5	85	240	0.161	1.28	0.0230	7.00	9.9}	35.8	1,30	146	13	9.8	
æ "	19	榧	0	13.3	સ	180	0. 121	1.35	0.0203	5.96	1 88	1.14	1,41	112	07	9,4	
35	02 "	華	0	13.2	\$6	000	0, 121	1.34	0.0192	6.30	.£'L9	43.2	T 22	142	18	9.7	
98 "	, 21	平	0	13.6	8	180	0.213	1.34	0.0273	7.80	45.5	30.0	1.52	78	12	9.2	,
. 31	72 "	有	0	13.1	. 66	240	0. 212	1.36	0.0272	7, 79	(3.9	30.1	1.46	182	80	9.5	<u>,</u>
88 "	" 23	神	0	13.5	용	180	0.173	1, 28	0.0332	7.46	52.3	35.4	1.48	131	3	9.0	
£ , 38	72 "	角	0	13.8	88	240	0, 150	1.32	0.0225	6.67	53.1	36.8	1. 44	98	21	3.2	
\$ ,	\$2 "	角	0	13.2	85	180	0 09Z	1.32	0.0171	5, 38	57.2	49.2	1.16	136	J.6	9, 2	
# "	97 "	施	0	13.8	<del>SS</del>	300	0.115	1, 32	0.0151	7.62	49.6	54.3	0,91	142	20	9.8	
43	12 "	有	0 .	13.5	82	180	0.183	1.27	0.0280	6.54	46.3	29.6	1.56	. 168	88	8.9	
" 43	% %	<del>            </del>	0	13.6	95	240	0, 192	L 30	0.0281	6.83	45.8	.23.4	1. 56	. 125	36	<b>9</b>	32
77 "	" 29	卓	0	13.1	95	180	a 235	L. 36	0.0268	8. 77	47.6	30.3	1.57	130	ន	9.6	
\$ "	. 30	有	0	13.2	95	042	0.230	134	0. 0267	8.61	45.8	30.5	1.50	113	21	9.5	

比较到	針状ヘマタイト粒子の抽締	松	# 83	アルカリ	アルカリ水溶液中加熱処理	常処理			77	アルカリが溶液処理後、水洗した針伏ヘマタイト粒子	3理後、水 <b>3</b>	ことが外げて	マタイト	往子		
		有無	解医量	DH4	題	幹間	中 地 政 国	器内模堆 偏差值	中级	奉	Sset	Sтен .	S <sub>BET</sub> /S <sub>TEM</sub>	可落性 Ra编	可存性硫酸塩	砂体如做
	; ;		(MT%)	<del>(</del> -)	(2)	\$	(mm)	28 Î	(m #)		(g/m)	(8/ <sub>tm</sub> )	Ĵ	(mdd)	(wdd)	<u></u>
<b>LEXP128</b>	比較例19	車	0	ı	ļ	. 1	0. 146	1.35	0.0219	6.67	54.3	37.8	1.44	565	386	5.8
83	02 "	神	0	12, 5	8	83	0.143	1,34	0.0222	6.44	51.6	37.3	1.38	465	168	8.6
w. 30	r 21	存	0	13.1	æ	081	0.141	1.35	O. 0221	8.68	48.3	39.2	1.23	482	. 95	8.9
<i>"</i> 31	" 23	萬	21.5	13. 2	90	180	0.148	1.36	0.0226	6.55	60.3	36.6	1.65	568	158	7.9
, 32	W 31	莊	36.8.	10.5	88	180	0. 188	1.40	0, 0280	6.71.	44.8	29.5	1. 52	456	592	7.8
, 33	r 25	展	26.5	13, 2	09	120	0. 189	1.41	0.0280	6.75	48, 1	29.5	1, 63	421	321	7.5
, 34	92 *	展	11.6	13.3	26	180	0.178	1.36	0.0286	6, 22	38.5	29. 1	1.32	586	385	1.2
38 "	. 27	有	0	9.5	æ	120	0, 198	1.32	0. 0278	7.12	68.6	29.6	2 32	483	121	- 7.5

【0137】 <針状ヘマタイト粒子の表面被覆処理>

アルカリ性水溶液中における加熱処理後にデカンテーシ ョン法により水洗して得られた実施例31のpH値が1 0. 5 のスラリーは、スラリー濃度が 9 6 g / l であっ 50 て p H 値を 8. 5 に 調整 した。 次いで、前配本発明の実

た。このスラリー51を再度加熱して60℃とし、この スラリー中に1. 0NのNaAIO, 溶液533ml (針状へマタイト粒子に対しAl換算で3.0wt%に 相当する。) を加え、30分間保持した後、酢酸を用い

施の形態と同様にして適別、水洗、乾燥、粉砕して粒子 表面が被覆物により被覆されている針状へマタイト粒子 粉末を得た。

35

【0138】この時の主要製造条件及び賭特性を表8に示す。

【0139】 実施例47~60

針状へマタイト粒子粉末の種類、表面処理物の種類及び

型を種々変化させた以外は、実施例46と同様にして針 状へマタイト粒子を得た。

【0140】この時の主要製造条件及び賭特性を表8に示す。

[0141]

【表8】

,

		31		,		,							,	38			
	钦体pil儧	( <u> </u>	9.6	9.3	% ರ	1 %	9 ö	1 16	9.0	9.2.	9.3	9.6	9.8	8.9	9.5	9.4	9.0
類	可落性硫酸塩	(mdd)	ន	13	15	23	81	170	26	16	22	9	33	48	28	20	13
4 F	可存性	(wdd)	145	82.	136	88	921	56	146	121	87	128	138	143	189	126	901
6 2 4	SBET /STEH	(-)	1.33	17	1.31	1.38	1.60	1.56	1,45	<b>PF</b> T	1. 45	1. 18	0.91	1.57	1. 55	1, 59	1.49
た 針 状	Sтен	(m²/g)	38.0	33.0	35.4	41.2	43.1	29.8	30.5	35.8	36.4	6.69	53.9	29.3	29.1	30.6	30.4
** こ	S <sub>5</sub> (1	(m²/g)	50, 4	48.6	46.2	57.0	68.9	46.6	44.2	51.6	52.8	59.1	49.1	46.0	45.0	48.8	45.4
**	备开	1	6.47	6.41	6.91	6.09	6, 17	7.92	7.80	7.64	6.74	5.60	7.76	6.40	6, 76	8.80	8.62
面処理	平均短伸轻	(m m)	0.0218	0, 0251	0.0233	0.0202	0.0193	0.0274	0.0268	0.0229	0.0227	0.0168	0.0152	0.0283	0,0284	0.0266	0.0268
-#X	践何概样 偏幾質	g p	1.35	17.11	1.29	.1.35	1.34	1.33	1.35	1.28	1. 32	1.33	1.32	1.27	1.30	1.35	1.34
	A D D D D D D D D D D D D D D D D D D D	(m m)	0.141	0. 16}	0. 161	0. 123	0.119	0.217	0. 209	0.175	0, 153	0.094	0.118	0. 181	0. 192	762 'O	0, 231
44	樹	(wt%)	2.91	1. 00 0. 99	1.76	0.50	11.71	0.97	12. 20 2. 59	1,96	2,90	22,38	9.93	0. 49	4.91	1.95	6. 98
扱	翻		I¥	Al Si02	41	A1	8	Si02	Al Si02	I¥	Si0,	(4)	l¥	Si0 <sub>2</sub>	₹.	SiO2	l V
加西	各元素機算の	(M196)	. 3.0	1.0	5.0	0.5	12.0	.0 'I	13.0 3.0	2.0	3.0	22.5	10.0	0.5	5.0	2.0	7.5
嵌图	題		TASTECTUDA	711公数升约1 3号水ガラス	水が酸料が	硫酸70%-%	7A以散H79A	3号水ガラス	ルン酸化が、3号水ガラス	TUST被开的A	JD49A9B	ルン酸+りル	ルン酸井が	3号水ガラス	育権元ミル	3号水ガラス	JESV校计的A
アルカリ水溶液処路及発発を	ト粒子の強迫		実施例31	" 32	. 33	7° 3°	. " 35	98 "	" 37	″ 38	" 39	01 "	n 41	" 42	" 43	76 "	<i>n</i> 45
展開			実施例46	LÞ "	87 ,	64- *	05 "	. 21	~ 52	% 23	» 54	. 55	26 ″	19 - "	» 28	″ 59	09 "

【0142】<非磁性下地層の製造> 実施例61~90及び比較例36~50 実施例31~60及び比較例1~3、15~18、2 3、28~35で得られた針状へマタイト粒子を用いて 前記本発明の実施の形態と同様にして非磁性下地層を得 た。

【0143】この時の主要製造条件及び諸特性を表9乃 至表11に示す。

[0144]

【表9】

実施例	非磁性验料	D製造	非磁性效料		非磁性	下地層	
	針状へマタイト粒 子粉末の種類	粉末/樹脂 の質量比	粘皮	胶 厚	光沢度	Ra	ヤング率
		·( <del></del> )	(cp)	(µm)	(%)	(nm)	(相対値)
卖施例61	実施例31	5. 0	366	3. 5	195	7.2	125
<b>″ 62</b>	<b>7</b> 32 ·	5, 0	282	3, 7	206	6. 8	128
<b>~</b> 63	<b>4.</b> 33	5, 0	216	3. 8	213	6, 4	131
<b>"</b> 64	<i>"</i> 34	5, 0	507	3. 8	203	6.8	121
<b>~</b> 65	<b>~</b> 35 .	5.0	595	4, 0	196	6. 8	118
~ 66	<b>4</b> 36	5. 0	512	3. 6	189	7. 4	135
<b>~</b> 67	<b>"</b> 37	5.0	336	3. 8	192	8. 0	143
<b>≁</b> 68	<b>″</b> 38	5. 0	282	3. 6	201	7. 0	135
<b>~</b> 69	<b>~</b> 39	5.0	216	3.2	193	8. 2	131
<i>∞</i> 70	. 7 40	5. 0	170	3. 2	210	6.6	113
<i>"</i> 71	w 41	5. 0	537	4.0	213	6. 0	118
" 72	.~ 42	5.0	307	3, 8	211	8.4	128
~ 7t	<b>~ 43</b> ·	5, 0	794	4, 2	201	8. 6	130
~ 74	.44	5. 0	606	3. 9	191	9. 6	140
<i>"</i> ?!	<b>7 45</b>	5.0	. 521	3. 9	196	9. 0	145

[0145]

【表10】

実施例	Ŋ	非磁性量	料の製造	非磁性塗料		非恐性	下 地 臅	
		針状へマタイト 子粉束の種類		粘度	<b>庾</b> 摩	光沢度	Ra	ヤング軍
			(-)	(cp)	(µm)	(%)	(n m)	(相対値)
実施を	176	実施例46	· 5. 0	282	3. 6	203	6. 8	126
. "	77		5, 0	282	3. 6	216	6, 2	130
N	78	~ 48	5. 0	230	3, 6	216	6. 4	131
"	79	<b>~ 49</b>	5. 0	435	3, 7	206	6.4	126
"	80	<b>7</b> 50	5. 0	461	3. 7	210	6. 2	120
~	81	~ 51	5.0	410	3. 6	196	7. 0	138
. *	82	<b>~</b> 52	5.0	. 307	3, 5	194	7, 6	142
. "	83	<b>~</b> 53	. 5.0	282	3. 3	206 .	6.8	136
*	84	. ~ 54	5. 0	205	3, 6	195	7. 6	133
ע	85	<b>"</b> 55	5.0	128	3.8	216	6.0	120
u	86	<b>~</b> 56	5.0	435	3. 6	222	5,6	120
W.	87	<i>"</i> 57	5. 0	333	3.7	213	6.4	131
"	88	<b>"</b> 58	5. 0	614	3.8	206	6.8	135
	89	<b>~</b> 59	5. 0	498	3. 9	198	8.8	138
"	90	<b>″</b> 60	5. 0	463	3.9	204	8, 2	140

Here	列	非磁性耸科。	D製造	非磁性塑料		非 碰 性	下 地 層	
		針状へマタイト粒 子粉末の種類	粉末/樹脂 の重量比	粘度	廖 摩	光沢度	Ra	ヤング率
			(-)	(cp)	(µm)	(96)	(n m)	(相対値)
比较	<b>7</b> 936	比較例1	5.0	10240	4.8	68	78. 2	65
*	37	<b>″</b> 15	5. 0	216	3. 8	80	56, 2	73
· v	38	<b>"</b> 16	5.0	128	. 3, 6	98	41.4	68
<i>"</i>	39	<b>"</b> 3	5, 0	19200	4.8	74	48, 4	80
"	40	<i>"</i> 17	5. 0	435	3.8	143	<b>31</b> , 8	90
27	41	<b>" 18</b>	5, 0	435	3.7	168	25. 2	90
	42	<b>~</b> 28	5. 0	410	3, 7	168	23. 0	92
N	43	<b>"</b> 29	5. 0	392	3, 6	173	15. 6	110
~	44	<b>″</b> 30	5.0	366	3. 6	184	10. 2	110
. *	45	<b>* 31</b>	5, 0	794	. 3.7	179	14.6	118
N	46	<b>~</b> 23	5. 0	256	3. 7	158	28. 6	100
"	47	<b>"</b> 32.	5, 0	216	3, 6	176	15, 6	108
	48	<b>"</b> 33	5. 0	- 307	3. 8	181	12. 6	116
"	-49	. " 34	5. 0	228	3. 8	186	10.8	118
"	50	<b>* 35</b>	5. 0	1024	4.0	168	11.6	118

【0147】 <鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の製造>

実施例91~120及び比較例51~65

実施例61~90及び比較例36~50で得られた非磁性下地層の種類、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末の種類を種々変化させた以外は、前記本発明の実施の30

形態と同様にして鉄を主成分とする金属磁性粉末を使用 している磁気記録媒体を製造した。

【0148】この時の主要製造条件及び賭特性を表12 乃至表14に示す。

[0149]

【表12】

4	3

菜菜												
<b>₩</b>	非磁性下	鉄を主成分とする会局磁性粉末 小弦粒		磁性器の	保磁力	Br/Bm	光积度	Ra	まんべゃ	城吸収係数	\$2 \$3	女田
·	理公司	を持て	の重量は								保護力の	Bm@
			(-)	(mm)	(De)	<u> </u>	(%)	(nm)	(相对值)	(µm-1)	(%)	ארבא (%)
実施例 91 実施	実施例61	ii	5.0	1.2	1873	9.88	237	5.4	135	1.24	8.3	6.8
, 92	29		5.0	1.3	1856	0.89	228	5.8	<b>671</b>	1, 31	8.6	6.5
. 83	* 63	Hc = 1820 0e	5.0	1.2	1881	0.89	122	6.0	141	1.35	3.2	9.1
, 94 u	£9 .	(pH位) 9.5 (au/8)	5.0	1.4	1873	0.83	246	6.0	. 145	1.38	6.5	3.5
, 36 %	88		5.0	1.3	1891	0.89	231	6.0	124	1.23	4.8	6.8
96 ".	, 66		5.0	1.3	1910	0.88	216	6.6	143	. 1.21	8 8	8.9
. 16 "	, 67		5.0	1.4	1829	0.87	£7.7	6.2	148	1, 29	7.8	6.3
, 86 "	88	- H	5.0	1.2	2112	0.87	518	6, 4	146	1.27	6.9	7.2
r 66 "	, (B)		5.0	1.1	2089	0.86	823	6.0	144	1.36	7.8	7.8
7 001 "	02 "	# II V	5.0	1.3	.2106	0.87	235	5.6	126	1, 16	5.6	4.4
, 101 "	11 4	<u> </u>	5.0	1, 2 ·	2132	0.87	235	5.8	124	1.12	2.8	1.6
701 "	v 72		5.0	1.0	2075	0.88	216	6.4	134	. 1.25	9.4	9.0
, 103	~ 73		5.0	1.2	2100	0,88	. 221	6.8	138	1.28	6.8	5.5
, 104	" 74		5.0	1.3	2071	0.87	506	7.2	146	1.38	4.9	2.5
, 105	" 75		5.0	1.2	2120	0.88	210	7.0	148	1.40	6.8	5.6

[0150]

【表13】

米斯克				鉄を主成分と	する金属群	飲そ主成分とする金属磁性粉末を使用している磁気記録媒体	ている磁気配	2004年				
:	非低性不	* 女を主成分とする金属磁性粉末	磁性粉末	製油層の	保磁力	Br/Bm	北代度	Ra	キング率	級吸收係数	<b>E</b>	執
	(1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	The state of the s	の重量化	整整					,		保護力の一般が深	·Bmの 概化器
		·	(-)	(m n')	(0 e)	<del>-</del>	(%)	(n m)	(相对性)	(µm-1)	<u>(%</u>	(%)
実施例 106	多数的TG	E ST	5.0	1.2	1882	6. 93 193	0172	5.4	138	1.25	7.8	5,3
, 107	11 "		5.0	1.2	1896	0.89	235	5.6	140	1.33	7.9	4.8
108	37 %	Hc = 1820	5.0	1.3	1901	68.69	082	5.6	142	1.36	3.3	1.5
601 - "	97 " 8	9 'p H值= 9.5	5.0	. 21	1878	0.89	247	5.4	145	1.38	6.0	3,3
011 "	8. "	0	5.0	1.2	1865	88.	236	5.8	126	1.25	4.6	5.6
" 111	18 " 1		5.0	13	1873	1.89	225	6.2	143	1.23	∞ ∞i	7.2
" 112	28 , 2	8	5.0	13	1886	0.90	922	6.2	145	1.30	7.4	6.0
, 113	*	ļ	5.0		2158	0.89	221	6.2	148	1.29	6.5	7.2
, 114	"	84 短髓医 0.017 um   2.0 mm   2.	5.0	1.2	2163	0.83	238	5.6	146	1.38	7.5	7.2
, 115	*	,	5.0	1.1	9602	0.88	240	5.6	130	1, 20	5.8	4.0
, 116	*	86 'pHd= 9.9	5.0	1.2	2116	0.89	242	5.6	131	1.15	2.8	1.8
, 117	*	78	5.0	1.2	2103	0.88	230	9.0	82	1.28	9.0	8.8
, 118	*	88	5.0	1.3	1212	0.87	232	6.6	145	1.29	9.9	5.3
119	*	68	5.0	1.1	2138	0.88	812	6.8	33	1.37	8.7	26
7 120	"	06	5.0	1.2	2140	0.88	223	6.8	190	1.40	9.9	5.0
							•					

比较密	<u> </u>					鉄を主成分と	する金属磁色	鉄を主成分とする金属磁性粉末を使用している磁気記録媒体	ている磁気流	退媒体					
	<b>一种</b>	世 世		***	$\overline{}$	展在圏の	保確力	Br/Bm	光光度	Ra	キング母	級吸収係數	弧	铁铁	
		<b>2</b>		-	の価数比	<b>計</b>							保証力の整化率	Bmの 変化率	4
					<del>-</del>	(m <i>n</i> )	(0e)	(-)	(%)	(m m)	(超效器)	(/mm')	8	<b>%</b>	
比較例 51		比較例如	V A579 22		5.0	1.0	1790	81 D	103	51.2	11	0.78	41.5	<b>3</b> 3	
25 "	2	33			5,0	1.4	1801	08 10	116	48.8	84	0.87	38.8	19.6	
£ ,	رم د	<b>2</b> 55		L	5.0 .	1.5	1810	O 80	124	36. 5	98	0.90	48.6	31.0	
79 "	"	82	1		5.0	1.2	1831	0.79	120	42.6	06	0.90	32.2	21.6	
. 55	r.	<b>\$</b>		L	5.0	1.2	9581	0.83	951	28.8	100	1.07	28.6	25. 4	
95 "	*	#		L	5.0	1.2	1872	0.83	92]	15.6	119	1.20	31.6	21.6	
, 57	1	27		ł	5.0	1.2	1880	98.0	981	10.4	117	1.18	18.5	19.6	
\$5 * .	88	3			5.0	1.1	1861	0.87	190	10.0	125	1.18	13.1	15.3	
) K	83	3			5.0	1.2	1881	0.88	192	11.0	121	1.20	11.8	11.2	
35	99	45			5.0	1.1	1871	0.87	172	15. 6	111	1.06	15.6	13.6	
9	, 19	94			5.0	1.2	1865	0.84	167	21.6	115	1.04	35.6	21.8	
*	33	47		L	5.0	1.1	1856	0.86	188	13.8	121	1.12	18.8	15.3	
<b>3</b>	* 8	\$			5, 0	1.2	1888	0.87	188	12, 8	123	1.14	19.8	15.6	48
9 ,	64 "	49			5.0	1.2	1889	0.86	196	11.6	113	1.18	16.5	13.2	
9 "		. 50			5.0	1.2	1858	9.0	176	13.8	104	1.00	121	10.8	

### [0152]

【発明の効果】本発明に係る非磁性下地層用針状へマタ イト粒子粉末は、前出実施例に示した通り、ピヒクル中 への分散が優れていることに起因して、ペースフィルム としての強度と表面性に優れている非磁性下地層を得る ことができ、磁気記録媒体とした場合において光透過率 が小さく、平滑で厚みむらのない薄膜の磁気記録層が得 50

られるとともに、針状へマタイト粒子中に含まれる可溶 性Na塩や可溶性硫酸塩が少なく、且つ、粉体pH値が 8以上であることに起因して、磁気記録層中の鉄を主成 分とする針状金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の 劣化を抑制することができ、磁気記録媒体としての特性 を長期に亘って維持することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

H01F 1/00

H01F 1/00

В

(72)発明者 森井 弘子

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(54) 【発明の名称】鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用へマタイト粒子 粉末、該へマタイト粒子粉末を用いた磁気記録媒体の非磁性下地層、該非磁性下地層を用いた磁気 記録媒体並びに該へマタイト粒子粉末の製造法